

文章编号:1001-9014(2006)06-0408-03

铁电薄膜 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{0.6}\text{Nb}_{1.4}\text{O}_9$ 的光疲劳特性研究

石美荣, 郭鸣, 杨平雄

(华东师范大学信息科学与技术学院电子科学技术系, 上海 200062)

摘要:用 PLD 方法在铂金硅衬底制作了高质量的 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{0.6}\text{Nb}_{1.4}\text{O}_9$ (SBTN) 铁电薄膜样品. 研究了 SBTN 薄膜的电学和光学疲劳特性, 分析了其机制. 结果显示 SBTN 铁电薄膜, 在电场疲劳下, 具有无疲劳特性的优良电学性质; 然而, 在 0.9 V 电场下, 用 200W 汞灯疲劳样品, 发现光诱导极化疲劳明显, 与疲劳前相比, 剩余极化下降了 51%. 这种光诱导剩余极化减小的疲劳, 主要机理是光生载流子电畴钉扎.

关键词:铁电; 光疲劳; 薄膜

中图分类号: O4.48 **文献标识码:** A

OPTICAL FATIGUE OF $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{0.6}\text{Nb}_{1.4}\text{O}_9$ FERROELECTRIC THIN FILMS

SHI Mei-Rong, GUO Ming, YANG Ping-Xiong

(College of Information Science and Technology, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: High quality $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{0.6}\text{Nb}_{1.4}\text{O}_9$ (SBTN) ferroelectric thin films were fabricated on platinized silicon by PLD. Electrical fatigue and optical fatigue of SBTN ferroelectric thin films were studied, respectively. The fatigue mechanisms in the thin films were analyzed. The results indicate the excellent fatigue resistance of electrical properties under electrical fatigue for SBTN ferroelectric thin films. However, by using the illumination of a 200W Hg arc lamp at 0.9V, it was found that the average remanent polarization was dropped by nearly 51% due to the bias/illumination treatment. The optically induced polarization fatigue in SBTN films is due to trapping of photo-generated charge carriers at domain boundaries.

Key words: ferroelectric; optical fatigue; thin films

引言

近年来, 铁电薄膜及其应用研究已成为凝聚态物理、固态电子学领域最热门的研究课题之一. 层状钙钛矿结构铁电薄膜因其具有无疲劳特性、长的极化寿命和在亚微米(小于 100nm)厚度下, 仍具有体材料的优良电学性质等, 已成为铁电物理学中最热门的研究材料之一, 并成为铁电存储器首选材料^[1-4]. Bi 系层状钙钛矿结构铁电体, 其化学通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n-1})^{2-}$, 其中 A 一般为二价元素, B 一般为五价元素, n 为 c 轴方向连续的钙钛矿个数, 具有铁电性的钙钛矿结构子晶格即氧八面体被非铁电性的 Bi_2O_2 层分隔开, 形成一种天然超晶格结构. 人们采用多种薄膜制备技术(溶胶-凝

胶, MOD, MOCVD, PLD 等)成功地合成了 SBT 薄膜, 并对它的电学、光学、压电等性质以及抗疲劳机理进行了广泛的研究. 本文研究了铁电薄膜 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{0.6}\text{Nb}_{1.4}\text{O}_9$ (SBTN) 的光疲劳特性.

1 实验

用文献[3]相同的激光合成的方法制备了 SBTN 薄膜. SBTN 陶瓷靶是由 SrCO_3 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 粉末按化学计量比经混合、预烧、压模和烧结而成. 在烧结过程中借鉴了 SBT 靶的烧结经验^[3]. 衬底 Pt/Ti/SiO₂/Si 由 Si(111) 单晶片热氧化一层 SiO₂, 再由超高真空电子束蒸发仪沉积 15nm 厚的过渡层 Ti 和 80nm 厚的 Pt 为下电极. 衬底与靶之间的距离约为 4~5cm, 衬底可在 xy 平面自动扫

收稿日期: 2005-02-13, 修回日期: 2006-05-10

基金项目: 上海市 AM 基金(0411)资助项目

作者简介: 石美荣(1981-), 女, 江苏徐州人, 华东师范大学电子系研究生, 主要从事微电子材料研究.

Received date: 2005-02-13, revised date: 2006-05-10

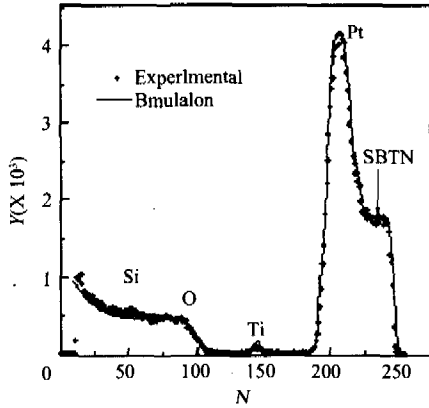


图1 SBTN 薄膜的 RBS 实验分析谱和计算机程序模拟谱
Fig.1 RBS spectrum of the SBTN thin films

描述使沉积均匀. 将 SBTN 薄膜沉积到 400℃ 的衬底上, 生长厚度约为 270nm. 然后在氧气中经 750℃, 1.5h 热退火使薄膜结晶成纯钙钛矿相; 再用超高真空电子束蒸发仪通过孔径 $10^3 \mu\text{m}$ 的掩模板沉积 30nm 厚, 面积 $7.85 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ 的 Pt 作上电极.

用 Rutherford 背散射 (RBS)、X 射线衍射 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 等测试手段分别研究了 SBTN 薄膜的成分、结构和微观形貌; 用铁电特

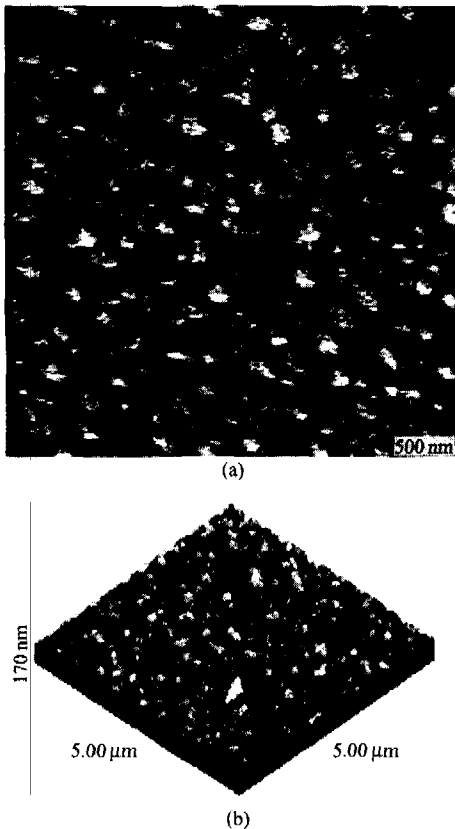


图2 薄膜的原子力显微镜 (a) 平面形貌和 (b) 三维形貌
Fig.2 The AFM images of SBTN films's surface morphology (a) and three - dimensional topography (b)

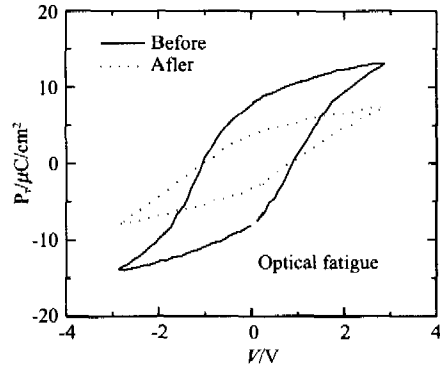


图3 SBTN 薄膜光疲劳前后的电滞回线
Fig.3 Hysteresis loops of optical fatigue for SBTN films before and after illumination by using a 200W Oriel Hg arc lamp for 20s at 0.9V

性测试仪 (RT66A) 辅助光照研究了铁电特性和光疲劳.

2 结果与讨论

用 RBS 技术分析测试了 SBTN 薄膜的成分, 并用 RBS 计算机程序按化学计量比模拟 RBS 谱. 图 1 是样品 SBTN 薄膜的 RBS 实验分析谱和计算机程序模拟谱. 从图 1 可见, 实验数据与计算机按化学计量比模拟谱一致, 这说明激光合成的 SBTN 薄膜的成分没有偏斜, 与化学计量比一致, 同时也说明激光沉积方法的确具有复杂组分薄膜与靶组分一致的优点.

图 2 为薄膜的原子力显微镜形貌. 图 2(a) 是薄膜的平面形貌, 薄膜表现为均匀无缝隙、晶界清晰的微结构, 其平均晶粒大小约为 200nm. 图 2(b) 是薄膜的三维形貌, 发现图 2(b) 中, SBTN 成柱状结构, 由此可推断合成 SBTN 薄膜的生长机制以柱状生长为主. 这与激光合成的铁电薄膜的生长机制以柱状生长为主的结论一致^[3].

SBTN 薄膜的 XRD 谱显示薄膜以 (008) 和 (115) 为择优取向. 层状结构铁电材料的极化和矫顽电场强烈依赖于薄膜的择优取向, SBTN 薄膜的择优取向结构预示着薄膜将具有大的剩余极化 (P_r), 低的矫顽电场 (E_c), 例如 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜, a - 轴择优取向比 c - 轴取向具有大得多的剩余极化, 而 c - 轴取向的薄膜比 a - 轴取向具有小得多的矫顽电场^[5].

图 3 是 SBTN 薄膜光疲劳前后的电滞回线. 光疲劳前, 剩余极化为 $7.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽电场为 $32.5 \text{ kV}/\text{cm}$, 这些参数优于文献报道. 从 SBTN 材料的晶体结构来看, 它的晶格结构是由两个类钙钛矿单元

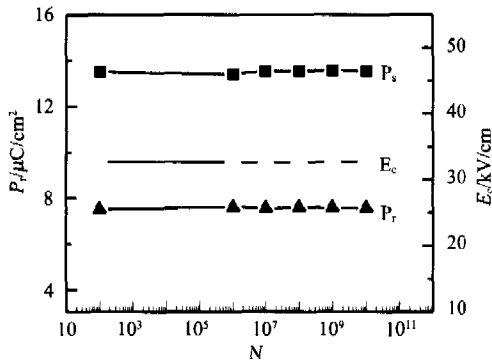


图4 在1MHz 3V 双极方波加速疲劳下测得的 SBTN 薄膜电疲劳特性

Fig.4 Electric fatigue of P_r , P_s and E_c for SBTN thin films

在 Bi_2O_2 层之间沿着 c-轴堆积而成. 在 c-轴方向, 由于 Bi_2O_2 层的分隔, 具有铁电性的钙钛矿子晶格是不连续的, 而在 a、b-轴方向是连续的. 从微观上看, c-轴取向的薄膜, 大多数电畴与外加电场平行或反平行. 因此容易极化反转, 即矫顽电场低, 但由于这个方向的不连续性, 剩余极化也小. 我们的 SBTN 薄膜具有 a-轴和 c-轴择优取向, 这种结构既能提高剩余极化, 又能降低矫顽电场, 因此, 具有很好的铁电性, 这与图 3 中光疲劳前的电滞回线结果一致.

图 3 中虚线所示是在 0.9V 电场下, 用 200W 汞灯疲劳样品 25s 测得的电滞回线. 光诱导极化疲劳与疲劳前相比, 剩余极化下降了 51%. 这种光诱导剩余极化减小的疲劳, 主要机理是光生载流子电畴钉扎^[6]. 由于光的辐照, 在薄膜中产生大量载流子, 这些载流子在电场作用下, 移向畴壁. 层状钙钛矿结构铁电薄膜主要以 180°畴为主, 这种畴壁势能较小, 对载流子形成势阱, 俘获大量载流子, 并钉扎在其上. 光生载流子钉扎形成较强的电场阻止电畴翻转, 从而使剩余极化减小, 矫顽电场增大, 出现光疲劳.

与光疲劳不同, 电场疲劳特性如图 4 所示. 图 4 为在 1MHz 3V 双极方波加速疲劳下测得的 SBTN 薄膜电疲劳曲线. 结果表明在 10^{10} 次开关极化后, 薄膜几乎没有任何疲劳. 理论上引起氧化物钙钛矿结构铁电薄膜疲劳的微观机制可概括为 4 种^[7]: 90°电畴应力松弛和电畴钉扎、电荷缺陷形成缺陷电偶极子、电极与铁电界面空间电荷积累和晶枝生长. SBTN 材料的无疲劳特性是由该材料自身结构特征决定的. 第一, 在 c 轴方向, 由于铋氧层的分隔, 类钙钛矿子晶格是不连续的, 而在 a、b 轴方向是连续的. 因此 SBTN 铁电材料的电畴位形多数为 180°电畴. 我们知道, 在晶体中 90°的电畴开关伴随着大的形变, 因

此减少了 90°电畴也就改善了疲劳. 第二, 铋氧层具有较小的界面应力, 当铋氧层有净电荷时, 它们在晶格中的位置就会自动调整, 去补偿电极附近的空间电荷, 从而控制了电极界面空间电荷的积累, 并且阻止了点缺陷进入具有铁电性的钙钛矿子晶格中. 第三, 具有铁电性的类钙钛矿子晶格 $\text{Sr}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ 都是非挥发性物质, 因此, 在得到铁电相的过程中, 不会因物质挥发导致空位缺陷, 避免了缺陷电偶极子形成的可能性, 同时也抑制了晶枝生长. 可以看出 SBTN 薄膜在电场作用下, 无疲劳的机制在于铋氧层的“缓冲吸收”作用和具有铁电性的类钙钛矿子晶格中不存在挥发性物质.

3 结语

本文用 PLD 成功合成了高质量 SBTN 铁电薄膜, 在 1MHz 3V 双极方波加速疲劳下测得的 SBTN 薄膜电疲劳曲线表明在 10^{10} 次开关极化后, 薄膜几乎没有任何疲劳. 然而, 在 0.9V 电场下, 用 200W 汞灯疲劳样品, 发现光诱导极化疲劳明显, 与疲劳前相比, 剩余极化下降了 51%. 这种光诱导剩余极化减小的疲劳, 主要机理是光生载流子电畴钉扎, 即由于光的辐照, 在薄膜中产生大量载流子, 这些载流子在电场作用下, 移向畴壁并钉扎在其上, 光生载流子钉扎形成较强的电场阻止电畴翻转, 从而使剩余极化减小, 产生光疲劳.

REFERENCES

- [1] De Araujo C A P, Cuchiare J D, McMillan L D, *et al.* Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes [J]. *Nature*, 1995, **374**: 627.
- [2] Yang P, Carroll David L, John Ballato, *et al.* Electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films at low temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**: 4583—4585.
- [3] Yang P, Zhou N, Zheng L, *et al.* Growth and ferroelectric properties of strontium bismuth tantalite thin films using pulsed deposition combined with an annealing process [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30**: 527.
- [4] YANG Ping-Xiong, MENG Xiang-Jian, HUANG Zhi-Ming, *et al.* Ferroelectric Polaron in Layered Perovskite Ferroelectric Thin Films [J]. *J. Infrared Millim Waves* (杨平雄, 孟祥建, 黄志明, 等. 层状钙钛矿铁电薄膜中铁电极化子研究. *红外与毫米波学报*), 2005, **24**(1): 1—6.
- [5] Maffei N, Krupanidhi S B. Electrical characteristics of excimer laser ablated bismuth titanate films on silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(8): 3617—3621.
- [6] Al-Shareef, Dimos D, Boyle T J, *et al.* Qualitative model for the fatigue-free behavior of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 690—692.
- [7] Arlt G, Pertsev N A. Force constant and effective mass of 90 domain walls in ferroelectric ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(4): 2283—2289.